


PRODUCTION OF ORGANIC ONIUM SALT**Publication number:** JP11322759 (A)**Publication date:** 1999-11-24**Inventor(s):** UE MAKOTO; TAKEHARA MASAHIRO; OURA YASUSHI**Applicant(s):** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** C07F5/02; C07F9/14; C07F9/68; C07F9/90; H01G9/038;
C07F5/00; C07F9/00; H01G9/022; (IPC1-7): C07F5/02;
C07F9/14; C07F9/68; C07F9/90**- European:****Application number:** JP19980128519 19980512**Priority number(s):** JP19980128519 19980512**Also published as:** JP3702644 (B2)**Abstract of JP 11322759 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a highly purified organic onium salt in a high yield without using any reactors with anticorrosion materials and without any processes for recrystallization, by using a compound hardly subjected to hydrolysis as a starting material. SOLUTION: This method is conducted by reacting (A) a salt of the formula $\text{NH}_4 \text{MF}_n$ (M is an element of 4 to 16 groups in the periodic table; and (n) is 3 or 4 when M is of 4 group, 4 when M is of 5 group, 4, 6 or 7 when M is of 6 group, 3 or 5 when M is of 7 group, 3 or 4 when M is of 8 group, 3 or 5 when M is of 9 group, 3 when M is of 10 group, 3 when M is of 11 group, 3 when M is of 12 group, 4 or 6 when M is of 13 group, 5 when M is of 14 group, 4 or 6 when M is of 15 group, and 5 when M is of 16 group) with (B) a salt of the formula QOH (Q is an organic onium) in a solution thus obtaining (C) an organic onium salt of the formula QMF_n . The component A is preferably exemplified by $\text{NH}_4 \text{BF}_4$, $\text{NH}_4 \text{PF}_6$, $\text{NH}_4 \text{AsF}_6$ or $\text{NH}_4 \text{SbF}_6$. Accordingly, the objective compound useful for e.g. surface-active agents and phase-transfer catalysts is obtained in a high yield and in a high purity.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-322759

(43)公開日 平成11年(1999)11月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 F	5/02	C 0 7 F	5/02 B
	9/14		9/14
	9/68		9/68
	9/90		9/90
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)			
(21)出願番号	特願平10-128519	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成10年(1998)5月12日	(72)発明者	宇 恵 誠 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72)発明者	竹 原 雅 裕 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(72)発明者	大 浦 靖 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社筑波研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 有機オニウム塩の製造方法

(57)【要約】

【課題】 高純度の有機オニウムQMF_n。塩を再結晶の操作なしに高収率で得る方法の提供。

【解決手段】 一般式NH₄MF_n。(Mは周期表4～16族の元素を表し、nは4族のとき3又は4、5族のとき4、6族のとき4、6又は7、7族のとき3又は5、8族のとき3又は4、9族のとき3又は5、10族のとき3、11族のとき3、12族のとき3、13族のとき4又は6、14族のとき5、15族のとき4又は6、また、16族のとき5である)で表される塩とを一般式QOH(Qは有機オニウムを表す)で表される塩を、溶液中で反応させることを特徴とする一般式QMF_n。(Q及びMは前記式と同義である)で表される有機オニウム塩の製造方法。

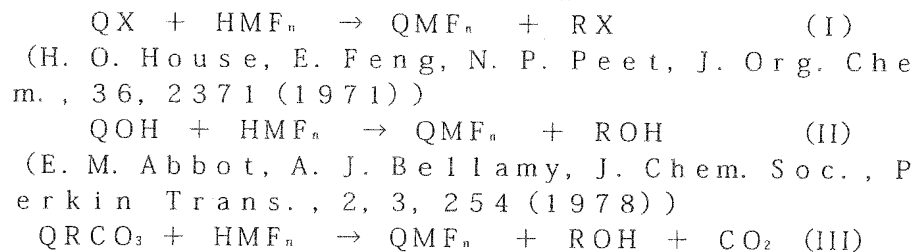
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 NH_4MF_n （Mは周期表4～16族の元素を表し、nは4族のとき3又は4、5族のとき4、6族のとき4、6又は7、7族のとき3又は5、8族のとき3又は4、9族のとき3又は5、10族のとき3、11族のとき3、12族のとき3、13族のとき4又は6、14族のとき5、15族のとき4又は6、また、16族のとき5である）で表される塩と一般式 QOH （Qは有機オニウムを表す）で表される塩とを溶液中で反応させることを特徴とする一般式 QMF_n （Q及びMは前記式と同義である）で表される有機オニウム塩の製造方法。

【請求項2】 前記 NH_4MF_n 塩が NH_4BF_4 、 NH_4PF_6 、 NH_4AsF_6 及び NH_4SbF_6 からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、且つ前記 QMF_n 塩が QBF_4 、 QPF_6 、 QAsF_6 及び QSbF_6 からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の有機オニウム塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

*20 【化1】



(特開昭62-117380号公報)

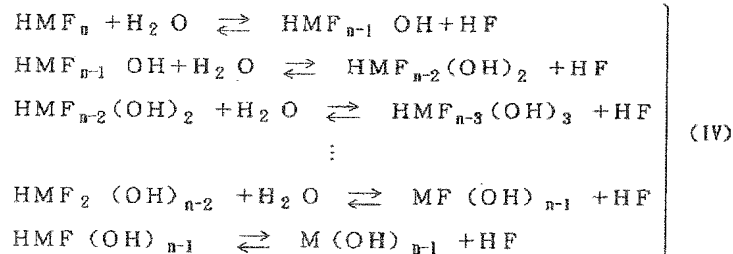
※溶液の状態では存在し得ず、その水溶液中においては、

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この反応(I)～(II)で用いられる一般式 HMF_n で表される酸は通常、水※

【0005】

【化2】



【0006】(IV)の反応式に従って、加水分解を起すため、(I)～(III)式の反応で生成した QMF_n 塩の中には不純物として $\text{QMF}_x(\text{OH})_{n-x}$ （ $x=1, 2, 3, \dots, n$ ）、及びQFが混入するという問題があった。その為、純度の高い QMF_n 塩を得る為には反応生成物中に混入する不純物を、再結晶を行って取り除く必要があるが、再結晶の工程は長時間を必要とすると同時に生成物のロスも多く、経済的に好ましくないという問題があった。また、 QMF_n 塩はQの種類により再結晶の条件が異なる為、個々に最適条件を検討する必要があり、更に、酸 HMF_n は腐食性が高く、反応装置に

* 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機オニウム塩の製造方法に関する。詳しくは、 NH_4MF_n 塩と QOH 塩とを反応させて QMF_n で表される有機オニウム塩を製造する方法に関する。本発明によれば、前記オニウム塩を高純度且つ高収率で製造することができる。有機オニウム塩は、界面活性剤、電池や電解コンデンサー等の電気化学的素子用電解質、相関移動触媒、柔軟剤、洗剤等の帯電防止剤、アスファルト、セメント等の分散剤、殺菌剤、防腐剤、肥料や粒状物の抗ブロッキング剤、抗凝集剤等として幅広い分野で使用される有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】 QMF_n 塩の一般的な合成法としては、 HMF_n で表される酸と QX （Xはハロゲン原子を表す）、 QOH 又は QRCO_3 （Rは水素原子又はアルキル基を表す）との反応による次の(I)～(III)の方法が従来から知られている。

【0003】

【化1】

※溶液の状態では存在し得ず、その水溶液中においては、

【0005】

【化2】

は高価な耐食性材料を用いなければならないという問題点もあった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、出発原料として HMF_n 水溶液の代わりに加水分解を受け難い NH_4MF_n 塩を用いることにより高価な耐食性材料を用いた反応装置を使用せず、再結晶の工程なしに、高純度の有機オニウム QMF_n 塩を高収率で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の要旨は、一般式 NH_4MF_n

3

。(Mは周期表4～16族の元素を表し、nは4族のとき3又は4、5族のとき4、6族のとき4、6又は7、7族のとき3又は5、8族のとき3又は4、9族のとき3又は5、10族のとき3、11族のとき3、12族のとき3、13族のとき4又は6、14族のとき5、15族のとき4又は6、また、16族のとき5である)で表される塩と一般式 QOH (Qは有機オニウムを表す)で表される塩とを溶液中で反応させることを特徴とする一般式 QMF_n 。(Q及びMは前記式と同義である)で表される有機オニウム塩の製造方法、にある。

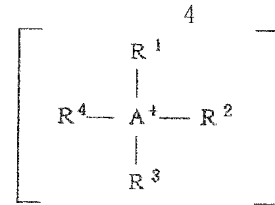
【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる原料の一つは、一般式 $NH_4 MF_n$ で表される塩である。ここで、Mは周期率4～16の元素を表し、nは4族のとき3又は4、5族のとき4、6族のとき4、6又は7、7族のとき3又は5、8族のとき3又は4、9族のとき3又は5、10族のとき3、11族のとき3、12族のとき3、13族のとき4又は6、14族のとき5、15族のとき4又は6、また、16族のとき5である。Mの具体例を遷移金属元素と後遷移金属元素とに分けて例示すると、前者としては、Ti、V、Nb、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等が挙げられる。また、後者としては、B、Al、Si、P、As、Sb、S、Se、Te等が挙げられる。

【0010】電池やコンデンサ等の電気化学素子用としては、製造される QMF_n 塩の高い電気伝導率、電気化学的安定性から、Mが後遷移金属元素が好ましく、更に好ましくはB、P、As、Sb等が挙げられる。これらMを用いた $NH_4 MF_n$ 塩の具体例としては、 $NH_4 TiF_3$ 、 $NH_4 TiF_4$ 、 $NH_4 VF_4$ 、 $NH_4 NbF_4$ 、 $NH_4 NbF_5$ 、 $NH_4 MoF_4$ 、 $NH_4 MoF_5$ 、 $NH_4 WF_6$ 、 $NH_4 MnF_3$ 、 $NH_4 MnF_4$ 、 $NH_4 FeF_3$ 、 $NH_4 FeF_4$ 、 $NH_4 CoF_3$ 、 $NH_4 CoF_5$ 、 $NH_4 NiF_3$ 、 $NH_4 CuF_3$ 、 $NH_4 ZnF_3$ 、 $NH_4 BF_4$ 、 $NH_4 AlF_4$ 、 $NH_4 AlF_5$ 、 $NH_4 GeF_5$ 、 $NH_4 SiF_5$ 、 $NH_4 PF_6$ 、 $NH_4 AsF_6$ 、 $NH_4 SbF_4$ 、 $NH_4 SbF_5$ 、 $NH_4 SF_5$ 、 $NH_4 SeF_5$ 、 $NH_4 TeF_5$ 等が挙げられる。電池やコンデンサ等の電気化学素子用としては、製造される QMF_n 塩の高い電気伝導率、電気化学的安定性から $NH_4 BF_4$ 、 $NH_4 PF_6$ 、 $NH_4 AsF_6$ 、 $NH_4 SbF_6$ が望ましい。もう一方の原料である QOH 塩の典型例としては、Qが一般式

【0011】

【化3】



【0012】で表される塩が挙げられる。式中、 $R^1 \sim R^4$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基を表し、炭素数はそれぞれ1～20、好ましくは1～5であり、それぞれ、置換基として水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、エーテル基又はアルデヒド基を有しても良い。また、 $R^1 \sim R^4$ は一部又は全部が相互に結合して環を形成していても良い。また、AはN、P等を表す。 QOH 塩の具体例について、そのカチオン部分のQに着目し、以下に分類して例示する。

①脂肪族鎖状四級塩類

(i) テトラアルキルアンモニウム化合物

更に具体的にはテトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルーn-プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、エチルジメチルーn-プロピルアンモニウム、エチルジメチルイソプロピルアンモニウム、ジエチルメチルーn-プロピルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモニウム、ジメチルジ- n-プロピルアンモニウム、ジメチルーn-プロピルイソプロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、トリエチルーn-プロピルアンモニウム、n-ブチルトリメチルアンモニウム、イソブチルトリメチルアンモニウム、t-ブチルトリメチルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、エチルメチルジ- n-プロピルアンモニウム、エチルメチルーn-プロピルイソプロピルアンモニウム、エチルメチルジイソプロピルアンモニウム、n-ブチルエチルジメチルアンモニウム、イソブチルエチルジメチルアンモニウム、t-ブチルエチルジメチルアンモニウム、ジエチルジ- n-プロピルアンモニウム、ジエチルーn-プロピルイソプロピルアンモニウム、ジエチルジイソプロピルアンモニウム、メチルトリ- n-プロピルアンモニウム、メチルジ- n-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルーn-プロピルジイソプロピルアンモニウム、n-ブチルトリエチルアンモニウム、イソブチルトリエチルアンモニウム、t-ブチルトリエチルアンモニウム、ジ- n-ブチルジメチルアンモニウム、ジイソブチルジメチルアンモニウム、ジ- t-ブチルジメチルアンモニウム、n-ブチルイソブチルジメチルアンモニウム、n-ブチルーt-ブチルジメチルアンモニウム、イソブチルーt-ブチルジメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0013】(ii) テトラアルキルホスホニウム化合物
更に具体的にはテトラメチルホスホニウム、エチルトリ
メチルホスホニウム、ジエチルジメチルホスホニウム、
トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニ
ウム、トリメチルー n -プロピルホスホニウム、トリメ
チルイソプロピルホスホニウム、エチルジメチルー n -
プロピルホスホニウム、エチルジメチルイソプロピルホ
スホニウム、ジエチルメチルー n -プロピルホスホニウ
ム、ジエチルメチルイソプロピルホスホニウム、ジメチ
ルジ- n -プロピルホスホニウム、ジメチルー n -プロ
ピルイソプロピルホスホニウム、ジメチルジイソプロピ
ルホスホニウム、トリエチルー n -プロピルホスホニウ
ム、 n -ブチルトリメチルホスホニウム、イソブチルト
リメチルホスホニウム、 t -ブチルトリメチルホスホニ
ウム、トリエチルイソプロピルホスホニウム、エチルメ
チルジ- n -プロピルホスホニウム、エチルメチルー n -
プロピルイソプロピルホスホニウム、エチルメチルジ
イソプロピルホスホニウム、 n -ブチルエチルジメチル
ホスホニウム、イソブチルエチルジメチルホスホニウ
ム、 t -ブチルエチルジメチルホスホニウム、ジエチル
ジ- n -プロピルホスホニウム、ジエチルー n -プロピ
ルイソプロピルホスホニウム、ジエチルジイソプロピル
ホスホニウム、メチルトリ- n -プロピルホスホニウ
ム、メチルジ- n -プロピルイソプロピルホスホニウ
ム、メチルー n -プロピルジイソプロピルホスホニウ
ム、 n -ブチルトリエチルホスホニウム、イソブチルト
リエチルホスホニウム、 t -ブチルトリエチルホスホニウ
ム、ジ- n -ブチルジメチルホスホニウム、ジイソブチ
ルジメチルホスホニウム、ジ- t -ブチルジメチルホス
ホニウム、 n -ブチルイソブチルジメチルホスホニウ
ム、 n -ブチルー t -ブチルジメチルホスホニウム、イ
ソブチルー t -ブチルジメチルホスホニウム等が挙げら
れる。

【0014】②脂肪族環状アンモニウム

(i) ピロリジニウム化合物

更に具体的には、N、N-ジメチルピロリジニウム、N-
エチルーN-メチルピロリジニウム、N、N-ジエチルピ
ロリジニウム、1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、
1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチルー
1, 2-ジメチルピロリジニウム、1-エチルー1, 3-
ジメチルピロリジニウム、2-エチルー1, 1-ジメ
チルピロリジニウム、3-エチルー1, 1-ジメチルピ
ロリジニウム、1, 1-ジエチルー2-メチルピロリジ
ニウム、1, 1-ジエチルー3-メチルピロリジニウ
ム、1, 2-ジエチルー1-メチルピロリジニウム、
1, 3-ジエチルー1-メチルピロリジニウム、1,
1, 2-トリエチルピロリジニウム、1, 1, 3-トリ
エチルピロリジニウム、1, 1, 2, 2-テトラメチル
ピロリジニウム、1, 1, 2, 3-テトラメチルピロリ
ジニウム、1, 1, 2, 4-テトラメチルピロリジニウ

ム、1, 1, 2, 5-テトラメチルピロリジニウム、
1, 1, 3, 4-テトラメチルピロリジニウム、1,
1, 3, 3-テトラメチルピロリジニウム、2-エチル
-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、2-エチル
-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、3-エチル
-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、3-エチル
-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、2-エチル
-1, 1, 4-トリメチルピロリジニウム、4-エチル
-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、2-エチル
-1, 1, 5-トリメチルピロリジニウム、5-エチル
-1, 1, 2-トリメチルピロリジニウム、3-エチル
-1, 1, 4-トリメチルピロリジニウム、4-エチル
-1, 1, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 2, 2-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 2, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 3, 3-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 2, 4-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 2, 5-トリメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 3, 4-トリメチルピロリジニウム、2, 2-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、2, 3-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、3, 3-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、2, 4-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、2, 5-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、3, 4-ジ
エチルー1, 1-ジメチルピロリジニウム、1, 2-ジ
エチルー1, 2-ジメチルピロリジニウム、1, 2-ジ
エチルー1, 3-ジメチルピロリジニウム、1, 3-ジ
エチルー1, 2-ジメチルピロリジニウム、1, 3-ジ
エチルー1, 3-ジメチルピロリジニウム、1, 2-ジ
エチルー1, 4-ジメチルピロリジニウム、1, 4-ジ
エチルー1, 2-ジメチルピロリジニウム、1, 2-ジ
エチルー1, 5-ジメチルピロリジニウム、1, 5-ジ
エチルー1, 2-ジメチルピロリジニウム、1, 3-ジ
エチルー1, 4-ジメチルピロリジニウム、1, 1,
2, 2, 3-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
2, 2, 4-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
2, 2, 5-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
2, 3, 4-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
2, 3, 5-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
3, 3, 4-ペンタメチルピロリジニウム、1, 1,
3, 3, 5-ペンタメチルピロリジニウム、1-エチル
-1, 2, 2, 3-テトラメチルピロリジニウム、1-
エチルー1, 2, 2, 4-テトラメチルピロリジニウ
ム、1-エチルー1, 2, 2, 5-テトラメチルピロリ
ジニウム、1-エチルー1, 2, 3, 4-テトラメチル
ピロリジニウム、1-エチルー1, 2, 3, 5-テトラ
メチルピロリジニウム、1-エチルー1, 2, 4, 5-
テトラメチルピロリジニウム、1-エチルー1, 3,
3, 4-テトラメチルピロリジニウム、1-エチルー
1, 3, 3, 5-テトラメチルピロリジニウム、1-エ

チル-1, 3, 4, 5-テトラメチルピロリジニウム、
2-エチル-1, 1, 2, 3-テトラメチルピロリジニ
ウム、2-エチル-1, 1, 2, 4-テトラメチルピロ
リジニウム、2-エチル-1, 1, 2, 5-テトラメチ
ルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 3, 3-テト
ラメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1, 3, 4
-テトラメチルピロリジニウム、2-エチル-1, 1,
3, 5-テトラメチルピロリジニウム、2-エチル-
1, 1, 4, 4-テトラメチルピロリジニウム、2-エ
チル-1, 1, 4, 5-テトラメチルピロリジニウム、
2-エチル-1, 1, 5, 5-テトラメチルピロリジニ
ウム、3-エチル-1, 1, 2, 2-テトラメチルピロ
リジニウム、3-エチル-1, 1, 2, 3-テトラメチ
ルピロリジニウム、3-エチル-1, 1, 2, 4-テト
ラメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1, 2, 5
-テトラメチルピロリジニウム、3-エチル-1, 1,
3, 4-テトラメチルピロリジニウム、3-エチル-
1, 1, 4, 4-テトラメチルピロリジニウム、3-エ
チル-1, 1, 4, 5-テトラメチルピロリジニウム、
1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサメチルピロリジニウ
ム、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサメチルピロリジニ
ウム、1, 1, 2, 2, 3, 5-ヘキサメチルピロリジ
ニウム、1, 1, 2, 2, 4, 4-ヘキサメチルピロリ
ジニウム、1, 1, 2, 2, 4, 5-ヘキサメチルピロ
リジニウム、1, 1, 2, 2, 5, 5-ヘキサメチルピ
ロリジニウム、1, 1, 2, 3, 3, 4-ヘキサメチル
ピロリジニウム、1, 1, 2, 3, 3, 5-ヘキサメチ
ルピロリジニウム、1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサメ
チルピロリジニウム、1, 1, 2, 3, 5, 5-ヘキサ
メチルピロリジニウム、1, 1, 2, 3, 4, 5-ヘキ
サメチルピロリジニウム等が挙げられる。

【0015】(ii) モルホリニウム化合物

更に具体的には、N, N-ジメチルモルホリニウム、N
-エチル-N-メチルモルホリニウム、N, N-ジエチ
ルモルホリニウム、N-メチル-N-エチルモルホリニ
ウム、N, N-ジエチルモルホリニウム、1, 1, 2-
トリメチルモルホリニウム、1, 1, 3-トリメチルモ
ルホリニウム、2-エチル-1, 1-ジメチルモルホリ
ニウム、3-エチル-1, 1-ジメチルモルホリニウ
ム、1-エチル-1, 2-ジメチルモルホリニウム、1
-エチル-1, 3-ジメチルモルホリニウム、1, 1-
ジエチル-2-メチルモルホリニウム、1, 1-ジエチ
ル-3-メチルモルホリニウム、1, 2-ジエチル-1
-メチルモルホリニウム、1, 3-ジエチル-1-メチ
ルモルホリニウム、1, 1, 2-トリエチルモルホリニ
ウム、1, 1, 3-トリエチルモルホリニウム、1,
1, 2, 2-テトラメチルモルホリニウム、1, 1,
2, 3-テトラメチルモルホリニウム、1, 1, 2, 5
-テトラメチルモルホリニウム、1, 1, 2, 6-テト
ラメチルモルホリニウム、1, 1, 3, 3-テトラメチ
50

ルモルホリニウム、1, 1, 5, 5-テトラメチルモル
ホリニウム、1, 1, 3, 5-テトラメチルモルホリニ
ウム、2-エチル-1, 1, 3-トリメチルモルホリニ
ウム、3-エチル-1, 1, 2-トリメチルモルホリニ
ウム、2-エチル-1, 1, 5-トリメチルモルホリニ
ウム、5-エチル-1, 1, 2-トリメチルモルホリニ
ウム、2-エチル-1, 1, 6-トリメチルモルホリニ
ウム、6-エチル-1, 1, 2-トリメチルモルホリニ
ウム、3-エチル-1, 1, 5-トリメチルモルホリニ
ウム、5-エチル-1, 1, 3-トリメチルモルホリニ
ウム、1, 1-ジエチル-2, 3-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 1-ジエチル-2, 5-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 1-ジエチル-2, 6-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 1-ジエチル-3, 5-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 2-ジエチル-1, 3-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 3-ジエチル-1, 2-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 2-ジエチル-1, 5-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 5-ジエチル-1, 2-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 2-ジエチル-1, 6-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 3-ジエチル-1, 5-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルモルホリニ
ウム、2, 3-ジエチル-1, 1-ジメチルモルホリニ
ウム、2, 5-ジエチル-1, 1-ジメチルモルホリニ
ウム、2, 6-ジエチル-1, 1-ジメチルモルホリニ
ウム、3, 5-ジエチル-1, 1-ジメチルモルホリニ
ウム、1, 1, 2, 3, 5-ペンタメチルモルホリニウ
ム、1, 1, 2, 3, 6-ペンタメチルモルホリニウ
ム、2-エチル-1, 1, 3, 5-テトラメチルモルホ
リニウム、2-エチル-1, 1, 3, 6-テトラメチル
モルホリニウム、3-エチル-1, 1, 2, 5-テトラ
メチルモルホリニウム、3-エチル-1, 1, 2, 6-
テトラメチルモルホリニウム、1, 1, 2, 3, 5, 6
-ヘキサメチルモルホリニウム等が挙げられる。

【0016】(iii) イミダゾリニウム化合物

更に具体的には、N, N'-ジメチルイミダゾリニウ
ム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリニウム、N,
N'-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメ
チルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダ
ゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリ
ニウム、1-エチル-3, 4-ジメチルイミダゾリニウ
ム、1-エチル-3, 5-ジメチルイミダゾリニウム、
2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4-
エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2-
ジエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 4-ジエ
チル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 5-ジエチル
-3-メチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-2
-メチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-4-メ
チルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチルイミダ
ゾリニウム、1, 3, 4-トリエチルイミダゾリニウ
ム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、

1-エチル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3, 4, 5-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、4-エチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1, 2-ジエチル-3, 4-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチルイミダゾリニウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 4-ジエチル-2, 5-ジメチルイミダゾリニウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、4, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリエチル-4-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 4-トリエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリエチル-2-メチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリエチル-5-メチルイミダゾリニウム、1, 4, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリニウム等が挙げられる。

【0017】(IV) テトラヒドロピリミジニウム化合物
更に具体的には、N, N'-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、N-エチル-N'-メチルテトラヒドロピリミジニウム、N, N'-ジエチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3, 5-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-3, 4-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-3, 5-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、5-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 5-テトラメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3, 6-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、2-エチル-1, 3, 5-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-エチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-エチル-1, 3, 5-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、4-エチル-1, 3, 6-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、5-エチル-1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、5-エチル-1, 3, 4-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジ

エチル-3, 4-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジエチル-3, 5-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2-ジエチル-3, 6-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル-2, 5-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-3, 5-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 4-ジエチル-3, 6-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 5-ジエチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 5-ジエチル-3, 4-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 5-ジエチル-3, 6-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、2, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、4, 6-ジエチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4, 6-ペンタメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルテトラヒドロピリミジニウム、メチルジアザビシクロノネニウム、エチルジアザビシクロノネニウム、メチルジアザビシクロウンデセニウム、エチルジアザビシクロウンデセニウム等が挙げられる。

【0018】(v) ピペラジニウム化合物
更に具体的には、N, N, N', N'-テトラメチルピペラジニウム、N-エチル-N, N', N'-トリメチルピペラジニウム、N, N, N'-ジエチル-N', N'-ジメチルピペラジニウム、N, N, N', N'-トリエチル-N'-メチルピペラジニウム、N, N, N', N'-テトラエチルピペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4-ペンタメチルピペラジニウム、1, 1, 3, 4, 4-ペンタメチルピペラジニウム、1, 1, 2, 3, 4, 4-ヘキサメチルピペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4, 5-ヘキサメチルピペラジニウム、1, 1, 2, 4, 4, 6-ヘキサメチルピペラジニウム、1, 1, 3, 4, 4, 5-ヘキサメチルピペラジニウム、1-エチル-1, 2, 4, 4-テトラメチルピペラジニウム、1-エチル-1, 3, 4, 4-テトラメチルピペラジニウム、2-エチル-1, 1, 4, 4-テトラメチルピペラジニウム、1-エチル-1, 2, 4, 4-テトラメチルピペラジニウム、1-エチル-1, 3, 4, 4-テトラメチルピペラジニウム、1, 1-ジエチル-2, 4, 4-トリメチルピペラジニウム、1, 4-ジエチル-1, 2, 4-トリメチルピペラジニウム、1, 2-ジエチル-1, 4, 4-トリメチルピペラジニウム、1, 3-ジエチル-1, 4, 4-トリメチルピペラジニウム等が挙げられる。

【0019】(VI) ピペリジニウム化合物

ートリメチルピリジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルピリジニウム、1-エチル-2, 4-ジメチルピリジニウム、1-エチル-2, 5-ジメチルピリジニウム、1-エチル-2, 6-ジメチルピリジニウム、1-エチル-3, 4-ジメチルピリジニウム、1-エチル-3, 5-ジメチルピリジニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルピリジニウム、2-エチル-1, 4-ジメチルピリジニウム、2-エチル-1, 5-ジメチルピリジニウム、2-エチル-1, 6-ジメチルピリジニウム、3-エチル-1, 2-ジメチルピリジニウム、3-エチル-1, 4-ジメチルピリジニウム、3-エチル-1, 5-ジメチルピリジニウム、3-エチル-1, 6-ジメチルピリジニウム、4-エチル-1, 2-ジメチルピリジニウム、4-エチル-1, 3-ジメチルピリジニウム、1, 2-ジエチル-3-メチルピリジニウム、1, 2-ジエチル-4-メチルピリジニウム、1, 2-ジエチル-5-メチルピリジニウム、1, 2-ジエチル-6-メチルピリジニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルピリジニウム、1, 3-ジエチル-4-メチルピリジニウム、1, 3-ジエチル-5-メチルピリジニウム、1, 3-ジエチル-6-メチルピリジニウム、1, 4-ジエチル-2-メチルピリジニウム、1, 4-ジエチル-3-メチルピリジニウム、2, 3-ジエチル-1-メチルピリジニウム、2, 4-ジエチル-1-メチルピリジニウム、2, 5-ジエチル-1-メチルピリジニウム、2, 6-ジエチル-1-メチルピリジニウム、3, 4-ジエチル-1-メチルピリジニウム、3, 5-ジエチル-1-メチルピリジニウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルピリジニウム、1, 2, 3, 4, 6-ペンタメチルピリジニウム、1, 2, 3, 5, 6-ペンタメチルピリジニウム、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルピリジニウム等が挙げられる。

【0021】(ii) イミダゾリウム化合物

更に具体的には、N, N'-ジメチルイミダゾリウム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム、N, N'-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 5-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3, 5-トリメチル

イミダゾリウム、1-エチル-3, 4, 5-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、4-エチル-1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2, 4-ジメチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 4-ジエチル-2, 5-ジメチルイミダゾリウム、2, 4-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、4, 5-ジエチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリエチル-4-メチルイミダゾリウム、1, 2, 4-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリエチル-5-メチルイミダゾリウム、1, 4, 5-トリエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム等が挙げられる。

【0022】また、反応溶媒の具体例は以下に分類して例示するような化合物である。

①水、

②アルコール類

具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。

③ケトン類

具体的にはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

④エーテル類

具体的にはジエチルエーテル、エチル-n-プロピルエーテル、エチル-イソプロピルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、n-プロピルイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン等が挙げられる。この中で更に好ましくは、適度な溶解液を持つ、水、メタノールが挙げられる。これらの溶媒は、単独でも混合して用いても良い。

【0023】反応は、通常、(1) NH_4MF_6 塩と反応溶媒の混合物に QOH 塩を加える、又は、(2) QOH 塩と反応溶媒の混合物に NH_4MF_6 塩を加える、ことにより行われ、通常は、(1)、(2) いずれの方法でもよいが、電解質として有用な、MがB、P、As、Sbである NH_4MF_6 塩の場合、溶媒への溶解度が余り高くないことから、(1) がより好ましい。

【0024】この場合、原料の NH_4MF_6 塩、 QOH 塩のいずれかが液体であるならば、新たに反応溶媒を加えなくとも良い。また、原料、生成物のいずれも、反応溶媒中に溶解している必要はない。また、原料の NH_4MF_6 塩、 QOH 塩の比率は自由に設定して差支えないが、原料の有効利用上、一方が他方に対してモル比で10%以内の過剰であることが望ましい。 QOH 塩の溶媒への溶解度は一般的に高いが、電解質として有用な、M

がB、P、As、Sbである NH_4MF_6 塩の場合、溶媒への溶解度が余り高くないので、これらの NH_4MF_6 塩を用いる場合には等モル比又は、 QOH 塩が NH_4MF_6 塩に対するモル比で5%以内の過剰が好ましい。

【0025】反応温度は、通常、常温～溶媒の沸点未満、好ましくは $20\sim 50^\circ\text{C}$ であり、また、反応時間は、反応温度により変わるが、通常、 $1\sim 24$ 時間、好ましくは $2\sim 10$ 時間である。なお、反応終了後、熟成を行うのが好ましい。この場合、温度は室温又は室温ないし溶媒の沸点以下に加熱してもよい。

【0026】反応生成物である QMF_6 塩は、通常、固体として得られるが、その中に残存する微量の未反応原料等を除去するため、これを溶媒で一回ないし数回洗浄することが好ましい。洗浄溶媒としては、反応溶媒として挙げたものが通常用いられる。これらは単独で用いても、種々混合して用いてもよいが、微量の未反応原料の溶解性が高く、塩のロスが少ない、水-メタノール、水-エタノール又は、水-n-プロパノール、水-イソプロパノール混合溶媒が好ましい。上記例示の好ましい混合比としては、水が $1\sim 20$ 重量%であり、更に好ましくは水が $3\sim 10$ 重量%である。なお、溶媒で洗浄した反応生成物については、必要に応じて乾燥して溶媒を除くことができる。

【0027】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。

（実施例1）ナス型フラスコに NH_4BF_4 を 10.48g (0.1mol)を計り取り、スターラーで攪拌しながら、水酸化テトラエチルアンモニウム $1.36\text{mol}/\text{kg}$ 水溶液 73.53g を滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。沈殿した固体を濾別し、水を少量含むイソプロパノールを用いて洗浄して、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム 21.71g (0.1mol)を得た。（収率99%以上）

この化合物中の不純物はイオンクロマトグラフィーで分析したところ全て 100ppm 以下であった。この塩を $0.65\text{mol}/\text{dm}^3$ プロピレンカーボネート溶液とし、電気伝導率を測定したところ、 $10.6\text{mS}/\text{cm}^{-1}$ と非常に高く、掃引速度 $5\text{mV}/\text{s}^{-1}$ で分極測定を行ったところ電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の時の酸化側電位 2.8V 、還元側電位 -3.8V (vs. Ag/Ag^+)と非常に高い電位を示し、その間にも不純物由来の小さなピークが殆んど見られない曲線を得た。（図1）

【0028】（実施例2）ナス型フラスコに NH_4PF_6 を 16.30g (0.1mol)を計り取り、スターラーで攪拌しながら、水酸化テトラエチルアンモニウム $1.36\text{mol}/\text{kg}$ 水溶液 73.53g を滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いて水を留去後、水を少量含むイソプロパノールを

用いて洗浄して、ヘキサフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム 27.52g (0.1mol)を得た。（収率99%以上）

この化合物中の不純物はイオンクロマトグラフィーで分析したところ全て 100ppm 以下であった。この塩を $0.65\text{mol}/\text{dm}^3$ プロピレンカーボネート溶液とし、電気伝導率を測定したところ、 $9.6\text{mS}/\text{cm}^{-1}$ と非常に高く、掃引速度 $5\text{mV}/\text{s}^{-1}$ で分極測定を行ったところ電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の時の酸化側電位 3.1V 、還元側電位 -3.8V (vs. Ag/Ag^+)と非常に高い電位を示し、その間にも不純物由来の小さなピークが殆んど見られない曲線を得た。

【0029】（実施例3）ナス型フラスコに NH_4AsF_6 を 20.70g (0.1mol)を計り取り、スターラーで攪拌しながら、水酸化テトラエチルアンモニウム $1.36\text{mol}/\text{kg}$ 水溶液 73.53g を滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いて水を留去後、水を少量含むイソプロパノールを用いて洗浄して、ヘキサフルオロヒ素酸テトラエチルアンモニウム 31.92g (0.1mol)を得た。（収率99%以上）

この化合物中の不純物はイオンクロマトグラフィーで分析したところ全て 100ppm 以下であった。この塩を $0.65\text{mol}/\text{dm}^3$ プロピレンカーボネート溶液とし、電気伝導率を測定したところ、 $9.2\text{mS}/\text{cm}^{-1}$ と非常に高く、掃引速度 $5\text{mV}/\text{s}^{-1}$ で分極測定を行ったところ電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の時の酸化側電位 3.1V 、還元側電位 -3.8V (vs. Ag/Ag^+)と非常に高い電位を示し、その間にも不純物由来の小さなピークが殆んど見られない曲線を得た。

【0030】（実施例4）ナス型フラスコに NH_4SbF_6 を 25.37g (0.1mol)を計り取り、スターラーで攪拌しながら、水酸化テトラエチルアンモニウム $1.36\text{mol}/\text{kg}$ 水溶液 73.53g を滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いて水を留去後、水を少量含むイソプロパノールを用いて洗浄して、ヘキサフルオロアンチモン酸テトラエチルアンモニウム 36.60g (0.1mol)を得た。（収率99%以上）

この化合物中の不純物はイオンクロマトグラフィーで分析したところ全て 100ppm 以下であった。この塩を $0.65\text{mol}/\text{dm}^3$ プロピレンカーボネート溶液とし、電気伝導率を測定したところ、 $8.2\text{mS}/\text{cm}^{-1}$ と非常に高く、掃引速度 $5\text{mV}/\text{s}^{-1}$ で分極測定を行ったところ電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の時の酸化側電位 3.1V 、還元側電位 -3.8V (vs. Ag/Ag^+)と非常に高い電位を示し、その間にも不純物由来の小さなピークが殆んど見られない曲線を得た。

【0031】（実施例5）ナス型フラスコに NH_4BF_4 を 10.48g (0.1mol)を計り取り、スター

ラーで攪拌しながら、水酸化N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム1.82mol/kgメタノール溶液54.87gを滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いてメタノールを留去後、水を少量含むイソプロパノールを用いて洗浄して、テトラフルオロホウ酸N-エチル-N'-メチルイミダゾリウム19.80g(0.1mol)を得た。(収率99%以上)

この化合物中の不純物はイオンクロマトグラフィーで分析したところ全て100ppm以下であった。この塩を0.65mol/dm³プロピレンカーボネート溶液とし、電気伝導率を測定したところ、15.7mS/cmと非常に高く、掃引速度5mV/s⁻¹で分極測定を行ったところ電流密度1mA/cm²の時の酸化側電位2.8V、還元側電位-2.5V(v.s. Ag/Ag⁺)と非常に高い電位を示し、その間も不純物由来の小さなピークが殆んど見られない曲線を得た。

【0032】(比較例1)プラスチック製フラスコに、HBF₄ 42重量%水溶液20.74gを計り取り、ス*

*ターラーで攪拌しながら、水酸化テトラエチルアンモニウム1.36mol/kg水溶液73.53gを滴下し、滴下終了後、3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターを用いて水を留去後、イソプロパノールを用いて洗浄して、粗製テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム21.71gを得た。この塩を0.65mol/dm³プロピレンカーボネート溶液とし、掃引速度5mV/s⁻¹分極測定を行ったところ不純物が多く正常に測定が出来なかった。

【0033】

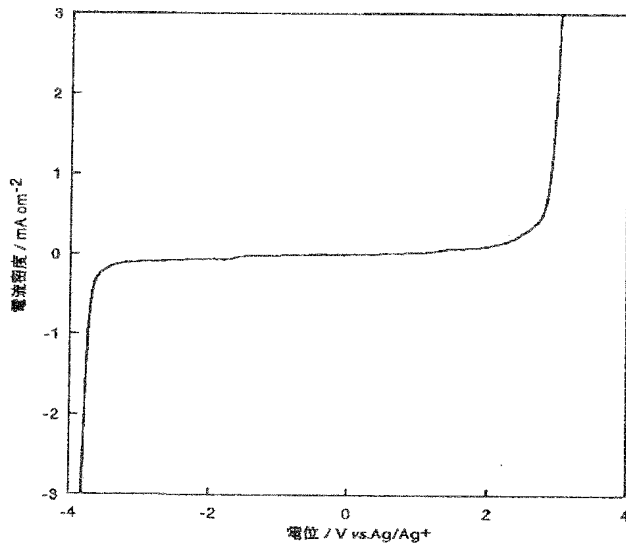
【発明の効果】本発明によれば、高純度な前記有機オニウムQMF。塩をアニオン種を問わず再結晶無しに高収率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた(Et)₄NBF₄OHのプロピレンカーボネート溶液についての分極測定結果。

【図2】比較例1で得られた(Et)₄NBF₄OHのプロピレンカーボネート溶液についての分極測定結果。

【図1】



【図2】

